

10 FEB 2005

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EPO5/1361

**PRIORITY
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

REC'D 03 MAR 2005

WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung****Aktenzeichen:**

10 2004 007 028.8

Anmeldetag:

12. Februar 2004

Anmelder/Inhaber:Wacker Polymer Systems GmbH & Co KG,
84489 Burghausen/DE**Bezeichnung:**Verwendung von teilverseiften Vinylester-Poly-
merisaten in Schmelzkleber-Zusammensetzungen**IPC:**

C 09 J 129/04

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**München, den 20. Dezember 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Stemme

Verwendung von teilverseiften Vinylester-Polymerisaten in Schmelzkleber-Zusammensetzungen

5 Die Erfindung betrifft die Verwendung von teilverseiften Vinylester-Homo- und -Mischpolymerisaten in Schmelzkleber-Zusammensetzungen.

10 Schmelzklebstoffe (Hotmelts) werden unter anderem im Verpackungsbereich als Klebemittel eingesetzt. Beispielsweise als Klebemittel für Papier, Pappe, Karton und Holz. Gängige Schmelzkleber basieren auf Ethylen-Ethylacrylat-Copolymerisaten, Polyamiden, Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisaten. Im Zuge der zunehmenden Wiederverwertung (Recycling) von Verpackungsmaterialien besteht die Notwendigkeit, dass sich die
15 Klebemittel leicht von den Verpackungsmaterialien ablösen lassen. Idealerweise sollten diese mit Wasser abwaschbar sein. Die obengenannten Standard-Hotmelts erfüllen diese Voraussetzung nicht.

20 Aus der JP-A 2001-220563 ist eine wasserlösliche oder in Wasser dispergierbare Schmelzkleber-Zusammensetzung bekannt, welche Polyvinylalkohol mit einem Polymerisationsgrad von ≤ 350 und einem Hydrolysegrad von ≤ 80 Mol-%, Mannitol und Polypropylenglykol enthält. Nachteilig ist dabei die Neigung zur Gelierung bei hoher Dauertemperaturbelastung, welche durch die hohe Viskosität bedingt ist. Die JP-A 62-043477 beschreibt einen Schmelzkleber auf Basis eines Polyvinylalkohols mit einem Polymerisationsgrad von vorzugsweise 100 bis 1500 und einem
25 Hydrolysegrad von 20 bis 95 Mol-%, wobei die Vinylalkoholeinheiten blockartig angeordnet sind. In der JP-A 2003-003140 werden Schmelzkleber beschrieben mit einem Polyvinylalkohol (Hydrolysegrad < 60 Mol-%), einem anionischen Emulgator und Weichmacher. Aufgrund des anionischen Emulgators ist die Wasserfestigkeit der Verklebung unbefriedigend. Nachteilig bei
35

diesen Schmelzklebern ist deren geringe Festigkeit der Bindung, der zu hohe Preis, die zu hohe Schmelzviskosität und die damit verbundene Tendenz zu vergelen.

5 Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde eine Schmelzkleber-Zusammensetzung zu entwickeln, welche gute Fließfähigkeit zeigt, zu stabilen Verklebungen führt, aber mit Wasser leicht von dem zu verklebenden Material zu entfernen ist.

10 Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von teilverseiften Vinylester-Homo- und -Mischpolymerisaten in Schmelzkleber-Zusammensetzungen, dadurch gekennzeichnet, dass die Vinylester-Homo- und -Mischpolymerisate ein Molekulargewicht $M_w < 70000$ aufweisen, und die teilverseiften Vinylester-Homo- und -
15 Mischpolymerisate einen Hydrolysegrad von 62 bis 86 Mol-% aufweisen, und die Schmelzkleber-Zusammensetzung kein Mannitol enthält.

Geeignete teilverseifte Vinylester-Homo- und -Mischpoly-
20 merisate sind teilverseifte Vinylester-Polymerisate mit einem Hydrolysegrad von 62 bis 86 Mol-%, vorzugsweise 65 bis 75 Mol-%, am meisten bevorzugt um die 70 Mol-%.. Das gewichtsmittlere Molekulargewicht M_w beträgt < 70000 , vorzugsweise 5000 bis 30000 (bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie), wobei
25 die Molekulargewichtsbestimmung vor der Verseifung erfolgt, und sich das Molekulargewicht M_w damit auf das noch nicht verseifte Vinylester-Homo- oder -Mischpolymerisat bezieht. Die Schmelzkleber-Zusammensetzung enthält keine anionischen Emulgatoren. In den teilverseiften Vinylester-Homo- und -Misch-
30 polymerisaten sind die Vinylalkoholeinheiten statistisch verteilt.

Geeignete Vinylester sind Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Carbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen. Bevorzugte Vi-
35 nylester sind Vinylacetat, 1-Methylvinylacetat, Vinylpropio-

nat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyl-
pivalat und Vinylester von α -verzweigten Monocarbonsäuren mit
5 bis 13 C-Atomen, beispielsweise VeoVa9^R oder VeoVa10^R (Han-
delsnamen der Firma Resolution Performance Products), sowie
5 deren Gemische. Besonders bevorzugt ist Vinylacetat.

Neben den Vinylester-Einheiten können gegebenenfalls noch ein
oder mehreren Monomere aus der Gruppe umfassend Methacrylsäu-
reester und Acrylsäureester von Alkoholen mit 1 bis 15 C-At-
10 men, Olefine, Diene, Vinylaromaten, ethylenisch ungesättigte
Mono- und Dicarbonsäuren und Vinylhalogenide copolymerisiert
sein. Geeignete Monomere aus der Gruppe der Ester der Acryl-
säure oder Methacrylsäure sind Methylacrylat, Methylmethacry-
lat, n-, iso- und t-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und Nor-
15 bornylacrylat. Geeignete Diene sind 1,3-Butadien und Isopren.
Beispiele für polymerisierbare Olefine sind Ethen und Propen.
Als Vinylaromaten können Styrol und Vinyltoluol einpolymeri-
siert werden. Geeignete Mono- und Dicarbonsäuren sind bei-
spielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Fumarsäu-
20 re. Aus der Gruppe der Vinylhalogenide wird üblicherweise Vi-
nylchlorid eingesetzt. Am meisten bevorzugt werden Ethylen,
Crotonsäure und Vinylchlorid. Der Anteil dieser Comonomere
wird so bemessen, dass der Anteil an Vinylestermonomer > 50
Mol-% im Vinylester-Polymerisat beträgt.

Am meisten bevorzugt werden teilverseifte Vinylacetat-
Homopolymerisate, teilverseifte Vinylacetat-Vinyl-
laurat-Mischpolymerisate, Vinylacetat-Crotonsäure-Mischpolymerisate
sowie deren Gemische.

30 Die teilverseiften Vinylester-Homo- und -Mischpolymerisate
können in bekannter Weise aus den entsprechenden Vinylester-
Polymerisaten mittels Verseifung hergestellt werden. Die Vi-
nylester-Polymerisate werden in bekannter Weise vorzugsweise
35 durch Substanzpolymerisation, Suspensionspolymerisation oder
durch Polymerisation in organischen Lösungsmitteln, besonders
bevorzugt in alkoholischer Lösung, hergestellt. Die Polymeri-
sation wird unter Rückfluß bei einer Temperatur von 55°C bis

100°C durchgeführt und durch Zugabe gängiger Initiatoren radikalisch initiiert.

Die Verseifung der Vinylester-Polymerisate erfolgt in an sich bekannter Weise, zum Beispiel nach dem Band- oder Kneterverfahren oder im Rührkessel, im Alkalischen oder Säuren unter Zugabe von Säure oder Base. Vorzugsweise wird das Vinylester-Festharz in Alkohol, beispielsweise Methanol, unter Einstellen eines Feststoffgehalts von 15 bis 70 Gew.-% aufgenommen. Bevorzugt wird die Hydrolyse im Basischen durchgeführt, beispielsweise durch Zugabe von NaOH, KOH oder NaOCH_3 . Die Base wird im allgemeinen in einer Menge von 1 bis 5 Mol-% pro Mol Ester-Einheiten eingesetzt. Die Hydrolyse wird bei Temperaturen von 30°C bis 70°C durchgeführt. Nach Abschluß der Hydrolyse wird das Lösungsmittel abdestilliert. Der Polyvinylalkohol kann aber auch durch eine sukzessive Zugabe von Wasser, während das Lösungsmittel abdestilliert wird, als wässrige Lösung gewonnen werden.

Die Schmelzkleber-Zusammensetzung kann darüberhinaus noch 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 50 Gew.-%, Sorbitol enthalten, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Schmelzkleber-Zusammensetzung. Dieser Zusatz reduziert die Schmelzviskosität, verbessert die Flexibilität der Klebeverbindung und die Haftung auf verschiedenen Untergründen.

Zur Reduzierung der Oberflächenspannung und der Viskosität der Schmelze können der Schmelzkleberzusammensetzung noch Wachse, beispielsweise Kohlenwasserstoffwachse, Polyethylenwachse und Polyamidwachse zugegeben werden. Bevorzugt werden Polyamidwachse wie Ethylenbissteramid-Wachs. Die Einsatzmenge beträgt vorzugsweise 0.1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Schmelzkleber-Zusammensetzung.

Geeignete Zusatzstoffe zur Verbesserung der Verträglichkeit der einzelnen Komponenten der Schmelzkleber-Zusammensetzung

sind Fettsäureester wie Glycerolmonostearat und Glycerol-distearat, welche gegebenenfalls in einem Gewichtsverhältnis von 0.1 : 1 bis 1 : 1 zum Wachsanteil der Schmelzkleber-Zusammensetzung verwendet werden.

5

Gegebenenfalls können auch wasserlösliche Weichmacher enthalten sein, wie Glycerinester von Kolophonium, Methylester von Kolophonium, Pentaerythrolester von Kolophonium und Polyalkylenglykole, vorzugsweise Polypropylenglykol. Die Mengen in der Schmelzkleber-Zusammensetzung betragen 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Schmelzkleber-Zusammensetzung.

10

Weitere Zusatzstoffe sind beispielsweise Antioxidantien zur Erhöhung der Gelierungsstabilität auf Basis entsprechender Phosphite, steirisch gehinderter Phenole, Lactone oder deren Gemische. Solche Antioxidantien sind im Handel erhältlich und werden gegebenenfalls in einer Menge von bis zu 2 Gew.-% eingesetzt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Schmelzkleber-Zusammensetzung.

20

Die Schmelzkleber-Zusammensetzung eignet sich zur Anwendung als Klebemittel für Papier, Pappe, Karton, Holz und Kunststoff, insbesondere als Etikettenkleber für PET-Behälter.

25

Die Schmelzkleber-Zusammensetzung zeichnet sich gegenüber dem Stand der Technik dadurch aus, dass das Klebemittel wasserlöslich ist und trotzdem thermoplastisch verarbeitbar bleibt, und beim Recycling von damit verklebten Substraten, das Klebemittel leicht auswaschbar ist.

30

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung:

Es wurden die in Tabelle 1 angegebenen Rezepturen getestet:

35

Festharz: Teilverseiftes Polyvinylacetat mit Hydrolysegrad =
70 Mol-% und Molekulargewicht Mw (PVAc) = 10000

PPG 400: Polypropylenglykol mit OH-Zahl 400

Licolub: Ethylenbissteramid-Wachs

5 Tegomuls: Glycerolmonostearat

Tabelle 1:

Beispiel	V1	2	3	4	5	6	7
Festharz [g]	60	96	75	70.3	66.0	87.5	81.0
Sorbitol [g]			21	19.7	18.5		
Mannitol [g]	36						
PPG 400 [g]	4.0	4.0	4.0	3.8	3.5	4.7	4.3
Licolub [g]				5.0	8.0	6.2	9.8
Tegomuls [g]				1.3	4.0	1.6	4.9

10

Mit den genannten Rezepturen wurden folgende Test durchgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 2 zusammengefasst sind:

Bestimmung der Schmelzviskosität [Pas]:

Zur Bestimmung der Schmelzviskosität wurden die Schmelzkleber mittels eines Hochtemperatur-Rheometers der Fa. Bohlin vermessen und die Rheologiekurven in dem Temperaturbereich 100°C bis 180°C aufgenommen (Spaltabstand 500 µm, Frequenz 1 Hz, Def 0.05, Temperaturrampe 5°C/min, Oszillierende Messung).

20

Bestimmung der Wasserlöslichkeit [s]:

Zur Bestimmung der Wasserlöslichkeit wurden 2 Baumwollstreifen (1 cm x 4 cm) mit der entsprechenden Formulierung bei 180°C versiegelt. Der Verbund wurde bei Raumtemperatur in ein Wasserbad getaucht und mit einem Gewicht von 10 g belastet. Es wurde die Zeit gemessen bis sich der Verbund vollständig gelöst hatte.

25

Tabelle 2:

Beispiel	V1	2	3	4	5	6	7
Viskosität bei 120°C [Pas]	1410	2610	612	1000	942	333	622
H ₂ O-Löslichkeit [s]	245	107	366	170	214	250	280

Diskussion der Messergebnisse:

Im Vergleich zu der aus dem Stand der Technik bekannten Formulierung werden mit den erfindungsgemäßen Formulierungen, bei im allgemeinen deutlich verbessertem Fließverhalten, Klebeschichten mit vergleichbarer Wasserlöslichkeit erhalten.

Patentansprüche:

1. Verwendung von teilverseiften Vinylester-Homo- und -Mischpolymerisaten in Schmelzkleber-Zusammensetzungen, dadurch gekennzeichnet, dass die Vinylester-Homo- und -Mischpolymerisate ein Molekulargewicht $M_w < 70000$ aufweisen, und die teilverseiften Vinylester-Homo- und -Mischpolymerisate einen Hydrolysegrad von 62 bis 86 Mol-% aufweisen, und die Schmelzkleber-Zusammensetzung kein Mannitol enthält.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Hydrolysegrad 65 bis 75 Mol-% beträgt.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Molekulargewicht M_w 5000 bis 30000 beträgt.
4. Verwendung nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass teilverseifte Vinylacetat-Homopolymerisate, teilverseifte Vinylacetat-Vinyllaurat-Mischpolymerisate, teilverseifte Vinylacetat-Crotonsäure-Mischpolymerisate, oder deren Gemische verwendet werden.
5. Verwendung nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Schmelzkleber-Zusammensetzung noch Sorbitol enthält.
6. Verwendung nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Schmelzkleber-Zusammensetzung noch Wachse enthält.
7. Verwendung nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Schmelzkleber-Zusammensetzung noch Fettsäureester enthält.

8. Verwendung nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Schmelzkleber-Zusammensetzung noch wasserlösliche Weichmacher enthält.

5 9. Verwendung nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Schmelzkleber-Zusammensetzung noch Antioxidantien enthält.

10 10. Verwendung nach Anspruch 1 bis 9 als Klebemittel für Papier, Pappe, Karton, Holz und Kunststoff.

Zusammenfassung:

**Verwendung von teilverseiften Vinylester-Polymerisaten in
Schmelzkleber-Zusammensetzungen**

5

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von teilverseiften
Vinylester-Homo- und -Mischpolymerisaten in Schmelzkleber-
Zusammensetzungen, dadurch gekennzeichnet, dass die Vinyles-
ter-Homo- und -Mischpolymerisate ein Molekulargewicht $M_w <$
10 70000 aufweisen, und die teilverseiften Vinylester-Homo- und -
Mischpolymerisate einen Hydrolysegrad von 62 bis 86 Mol-% auf-
weisen, und die Schmelzkleber-Zusammensetzung kein Mannitol
enthält.

15